

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年4月11日 (11.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/29922 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08724
- (22) 国際出願日: 2001年10月3日 (03.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-303641 2000年10月3日 (03.10.2000) JP
特願2001-15468 2001年1月24日 (24.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浜本 俊一 (HAMAMOTO, Toshikazu) [JP/JP]. 植木 明 (UEKI, Akira) [JP/JP]. 安部 浩司 (ABE, Koji) [JP/JP]. 三好 和弘 (MIYOSHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒160-0004 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY CELL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: リチウム二次電池および非水電解液

(57) Abstract: The sudden generation of heat being frequently caused in the case of the overcharge of a lithium secondary cell which have a positive electrode comprising a composite metal oxide of lithium and cobalt or a composite metal oxide of lithium and nickel, a negative electrode comprising metallic lithium, a lithium alloy or a material capable of occluding and releasing lithium, and a nonaqueous electrolyte solution comprising a nonaqueous solvent and an electrolyte dissolved therein can be effectively prevented by the addition, to the nonaqueous electrolyte solution, of an organic compound which, when the lithium secondary cell is overcharged, decomposes into a decomposition product capable of dissolving out the cobalt or nickel contained in the positive electrode and depositing it on the negative electrode (for example, a tert-alkylbenzene derivative).

(57) 要約:

リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池の非水電解液に、リチウム二次電池の過充電時に分解して、その分解生成物の作用により正極中のコバルトもしくはニッケルを溶出させて負極上に析出させることのできる有機化合物 (例、tert-アルキルベンゼン誘導体) を添加することにより、過充電時に発生しやすい急激な発熱を有効に防止できる。

WO 02/29922 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウム二次電池および非水電解液

〔技術分野〕

本発明は、リチウム二次電池およびリチウム二次電池において有利に用いることのできる非水電解液に関する。本発明は特に、サイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れ、またリチウム二次電池の過充電による急激な発熱の抑制などの安全性に対する配慮もなされたリチウム二次電池、およびそのようなリチウム二次電池において有利に用いることのできる非水電解液にも関する。

〔背景技術〕

近年、リチウム二次電池は、小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。また、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどの携帯用電子・通信機器のみならず、自動車用の電源としての期待も大きい。このリチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料あるいはリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が一般的に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用電解液の非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が一般的に使用されている。

このようなリチウム二次電池では、通常的作用電圧を上回るような過充電が行なわれた場合に、正極からは過剰なリチウムが放出されると同時に、負極では過剰なリチウムの析出が生じて、デンドライトが生じる。そのため、正・負極の両極が化学的に不安定化する。正・負極の両極が化学的に不安定になると、やがては非水電解液中のカーボネート類と反応して、分解が発生し、急激な発熱反応が起こる。これによって、電池全体が異常に発熱し、電池の安全性が損なわれるという問題を生じる。このような状況は、リチウム二次電池のエネルギー密度が増加するほど重要な問題となる。

このような問題を解決するため、電解液中に、添加剤として少量の芳香族化合物を添加することによって、過充電に対して安全性を確保できるようにしたものが、例えば、特開平7-302614号公報において提案された。この特開平7-302614号公報では、電解液の添加剤として、分子量500以下で、満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような π 電子軌道を持つアニソール誘導体などを使用している。このようなアニソール誘導体は、電池内でレドックスシャトルすることにより、過充電に対して電池の安全性を確保していると説明されている。

特開平9-106835号公報では、負極に炭素材料を用い、電解液の添加剤として、ビフェニル、3-R-チオフエン、3-クロロチオフエン、フランを約1~4%使用して、電池の最大作動電圧を超える電圧となった場合に、ビフェニルなどが重合することによって、電池の内部抵抗を大きくして、過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。

特開平9-171840号公報では、同様に、ビフェニル、3-R-チオフエン、3-クロロチオフエン、フランを使用して、電池の最大作動電圧を超える電圧がもたらされた場合に、ビフェニルなどが重合することによって気体を発生させ、内部電気切断装置を作動させることにより内部短絡を生じさせて、過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。

特開平10-321258号公報では、同様に、ビフェニル、3-R-チオフエン、3-クロロチオフエン、フランを使用して、電池の最大作動電圧を超える電圧に到達すると、ビフェニルなどが重合することによって、導電性ポリマーを発生させることにより、内部短絡を生じさせて過充電に対して電池の安全性を確

ージフェニルプロパンなどが重合することによって、気体を発生させて、内部電機切断装置を作動させたり、導電性ポリマーを形成させて、内部短絡を生じさせることにより、過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。

しかしながら、特開平7-302614号公報に提案されたアニソール誘導体は、レドックスシャトルにより過充電に対して有効に作用するものの、サイクル特性や保存特性に悪影響を及ぼすという問題がある。すなわち、該公報に記載されているアニソール誘導体は、40℃以上の高温や通常作動電圧で使用する場合に、局部的に少し高い電圧にさらされると充放電と共に、徐々にアニソール誘導体が分解し、本来の電池特性が低下するという問題がある。したがって、通常の充放電と共に徐々にアニソール誘導体が分解して少なくなるために、300サイクル後に過充電試験を行うと、安全を十分確保できないこともある。

また、特開平9-106835号公報、特開平9-171840号公報、および特開平10-321258号公報に提案されたビフェニル、3-R-チオフェン、3-クロロチオフェン、フランも同様に、過充電に対しては有効に作用するものの、前記の特開平11-162512号公報で指摘されているように、サイクル特性や保存特性に悪影響を及ぼし、ビフェニル添加量と共に顕著になるという問題がある。これは、ビフェニルなどが4.5V以下の電位で酸化分解されるために、40℃以上の高温や通常作動電圧で使用している場合にも局部的に少し高い電圧にさらされると、徐々にビフェニルなどが分解して、その含有量が減少するためにサイクル寿命が低下してしまう。更には、充放電と共に徐々にビフェニルなどが分解して少なくなるために、300サイクル後に過充電試験を行なうと、安全を十分確保できないこともある。

特開平11-162512号公報に記載されている2,2-ジフェニルプロパンを添加した電池は、ビフェニルを添加した電池ほど過充電に対する安全性は良くないものの、何も添加しない電池よりも過充電に対する安全性は良い。また、2,2-ジフェニルプロパンを添加した電池は、ビフェニルを添加した電池よりも優れたサイクル特性が得られるものの、何も添加しない電池よりもサイクル特性は悪い。よって、ビフェニルを添加した電池よりも良好なサイクル特性を得るためには、安全性の一部を犠牲にすることの記載がある。すなわち、電池特性と

過充電防止などの安全性確保の両立には必ずしも成功していない。

本発明は、リチウム二次電池用電解液に関する前記の課題を解決し、電池の過充電による急激な発熱防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

[発明の開示]

本発明は、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池の過充電時における急激な発熱を抑制するための方法であって、該非水電解液に予め溶解させておいた有機化合物を過充電時に分解させ、その分解生成物の作用により、正極中のコバルトもしくはニッケルが溶出させて負極上に析出させることを特徴とする方法にある。

本発明はまた、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池であって、非水電解液が、リチウム二次電池の過充電時に分解して、その分解生成物の作用により正極中のコバルトもしくはニッケルを溶出させて負極上に析出させることのできる有機化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池にもある。

本発明はまた、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池であって、非水電解液が、リチウムに対して+4.6 V～+5.0 Vの範囲の酸化電位を持つ有機化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池にもある。

本発明はまた、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリ

チウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池に有利に用いることのできる非水電解液であって、リチウムに対して+4.6 V～+5.0 Vの範囲の酸化電位を持つ有機化合物を含有することを特徴とする非水電解液にもある。

前述のように、従来の過充電防止による急激な発熱（熱暴走と呼ばれている）の機構としては、4.5 V付近の電位でレドックスシャトルする方法、4.5 V以下の電位で重合することによって、電池の内部抵抗を大きくする方法、気体を発生させて内部電気切断装置を作動させることにより内部短絡を生じさせたり、導電性ポリマーを発生させることにより内部短絡を生じさせて、過充電に対する電池の安全性を確保する方法が知られている。

一方、本発明の過充電防止の機構は、非水電解液中に含有される前記有機化合物が、リチウムに対して+4.6 V～+5.0 Vの電位で酸化分解することにより、過充電時に正極中のコバルトまたはニッケルの溶出が促進され、そのコバルトまたはニッケルが負極上に析出することによって、負極上に析出したリチウム金属と非水電解液中のカーボネートとの反応を抑制するものと考えられる。

また、本発明において、場合によっては、電池内部でコバルトまたはニッケルが負極に析出することにより内部短絡を起こし、過充電防止効果を発現するものと考えられ、その結果、電池の安全性が十分確保されるものと推定される。

さらに、非水電解液中に含有される前記有機化合物は、リチウムに対する酸化電位が+4.6 V～+5.0 Vと高いために、40℃以上の高温や通常作動電圧で充放電を繰り返しても、電圧が局部的に4.2 Vを越えて、前記有機溶媒が分解することがない。このようにして、電池の過充電防止などの安全性に優れているだけでなく、サイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明の電解液に含有される有機化合物としては、以下のような化合物が挙げられる。なお、各有機化合物のリチウムに対する酸化電位（後記の実施例に記載した方法により測定）をカッコ内に示す。

前記有機化合物として、tert-アルキルベンゼン誘導体の少なくとも一種が好適に使用され、例えば、tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、1-フロオロ-4-tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、1-クロロ-4-tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、1-ヨード-4-tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、5-tert-ブチル-m-キシレン (4.6 V)、4-tert-ブチルトルエン (4.7 V)、3,5-ジ-tert-ブチルトルエン (4.8 V)、1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、1,4-ジ-tert-ブチルベンゼン (4.9 V)、1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼン (5.0 V) などのtert-ブチルベンゼン誘導体が挙げられ、また、tert-ペンチルベンゼン (4.8 V)、1-メチル-4-tert-ペンチルベンゼン、(4.7 V)、5-tert-ペンチル-m-キシレン (4.6 V)、1-エチル-1-(メチルプロピル)ベンゼン (4.8 V)、(1,1-ジエチルプロピル)ベンゼン (4.8 V)、1,3-ジ-tert-ペンチルベンゼン (4.7 V)、1,4-ジ-tert-ペンチルベンゼン (4.7 V) などのtert-アルキルベンゼン誘導体が挙げられる。

また、前記有機化合物としてシクロヘキシルベンゼン (4.7 V) を使用することができ、特に前記tert-ブチルベンゼン等の酸化電位が4.8~5.0 Vと高い有機化合物の一部を酸化電位が4.7 Vと低いシクロヘキシルベンゼンに代えることにより、過充電防止効果を向上させることができる。なお、例えばtert-ブチルベンゼンの一部をシクロヘキシルベンゼンに代える場合、tert-ブチルベンゼンの含有量はシクロヘキシルベンゼンの重量に対して4倍量以下が好ましく、好ましくは0.3~3倍量、特に0.5~2.5倍量が好ましい。前記したように酸化電位の異なる少なくとも2種類の前記有機化合物を併用することにより、過充電防止効果を高めることができる。ただし、リチウムに対して+4.6 V~+5.0 Vの電位で酸化分解することにより、過充電時に正極中のコバルトまたはニッケルの溶出が促進される有機化合物であれば、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

電解液中の前記有機化合物の含有量が過度に多いと、電解液の電導度などが変

わり電池性能が低下することがあり、過度に少ないと、十分な過充電による急激な発熱防止効果が得られないので、電解液の重量に対して0.1～10重量%、特に1～5重量%の範囲が好ましい。

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類や、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

これらの非水溶媒は、一種類で使用するもよく、また二種類以上を組み合わせ使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類を三種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用するもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記有機化合物のうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特

に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$) などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラス板に圧延して、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

負極 (負極活物質) としては、リチウム金属やリチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類 (人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、単層または複層の正極、負極、セパレータを有するコイン型電池やポリマー電池、さらに、ロール状の正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

本発明におけるリチウム二次電池は、最大作動電圧が 4.2 V より大きい場合

にも長期間、優れたサイクル特性を示し、特に最大作動電圧が4.3Vのような場合にも優れたサイクル特性を有している。カットオフ電圧は、2.0V以上とすることができ、さらに2.5V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～3Cの定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、-40～100℃と広い範囲で充放電することができるが、好ましくは0～80℃である。

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

〔実施例1〕

〔酸化電位の測定〕

プロピレンカーボネートの非水溶媒にLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して、電解液を調製した後、これにtert-ブチルベンゼンを電解液に対して2重量%となるように加えた。ALS社製電気化学アナライザ（モデル608A）を用いて、室温（20℃）で酸化電位を測定した。参照電極には金属リチウム箔、作用極には白金棒電極（直径1mm）を用いた。毎秒10mVの速度で+3Vから+6Vまで掃引した。0.1mAの電流変化が認められた時の電位の値をもって酸化電位とした。ただし、小数点2位は四捨五入した。その結果、tert-ブチルベンゼンの酸化電位は4.9Vであった。

〔電解液の調製〕

EC/PC/DEC（容量比）=30/5/65の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにtert-ブチルベンゼンを電解液に対して2重量%となるように加えた。

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO₂（正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微

多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入して18650サイズの円筒型電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置を設けた。

この18650電池を用いて、サイクル試験するために、高温（45℃）下、1.45A（1C）の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に1.45A（1C）の定電流下、終止電圧2.5Vまで放電し充放電を繰り返した。初期放電容量は、1M LiPF₆ + EC/PC/DEC（容量比）=30/5/65を電解液として用いた場合（比較例1）と比較して同等であった。300サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は85.5%であった。また、高温保存特性も良好であった。さらに、サイクル試験を300回繰り返した18650電池を用いて、常温（20℃）下、満充電状態から2.9A（2C）の定電流で続けて充電することにより、過充電試験を行った。この時、電流遮断時間は25分、電流遮断後の電池の最高表面温度は68℃であった。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表1に示す。

[実施例2]

tert-ブチルベンゼンを電解液に対して5重量%使用したほかは実施例1と同様に酸化電位を測定した。結果を表1に示す。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表1に示す。

[実施例3]

tert-ブチルベンゼンとシクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ1重量%ずつ使用したほかは実施例1と同様に酸化電位を測定した。結果を表1に示す。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表1に示す。実施例1に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例1に比べてさらに過充電防止効果に優れていることが分る。

[実施例4]

1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼンを電解液に対して2重量%使用し

たほかは実施例1と同様に酸化電位を測定した。結果を表1に示す。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表1に示す。

〔比較例1〕

1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼンを添加しなかったほかは実施例1と同様にして、酸化電位を測定した。結果を表1に示す。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表1に示す。

〔比較例2～4〕

1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼンの代わりに、4-フルオロアニソール（比較例2）、2-クロロチオフェン（比較例3）、またはビフェニル（比較例4）をそれぞれ電解液に対して2重量%添加したほかは実施例1と同様に酸化電位を測定した。結果を表1に示す。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表1に示す。

〔実施例5〕

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用し、また、 $\text{EC}/\text{PC}/\text{VC}/\text{DEC}$ （容量比）＝30/5/2/63の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにtert-ブチルベンゼンを電解液に対して3重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例6〕

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用し、また、 $\text{EC}/\text{PC}/\text{VC}/\text{DEC}$ （容量比）＝30/5/2/63の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにtert-ブチルベンゼンを電解液に対して2重量%とシクロヘキシルベンゼンを電解液に対して1重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型

電池の材料条件と電池特性とを表1に示す。

〔比較例5〕

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したほかは比較例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件と電池特性とを表1に示す。

〔実施例7〕

tert-ブチルベンゼンに代えて*tert*-ペンチルベンゼンを電解液に対して2重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。

〔実施例8〕

有機化合物として、*tert*-ブチルベンゼンおよび*tert*-ペンチルベンゼンを電解液に対してそれぞれ2重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。

〔実施例9〕

有機化合物として、*tert*-ペンチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ2重量%、1重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。

〔実施例10〕

有機化合物として、*tert*-ブチルベンゼン、*tert*-ペンチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ2重量%、2重量%、1重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。

以上の実施例では、過充電時にいずれも負極上に十分なコバルトまたはニッケルが析出していた。本発明の有機化合物を添加した電池は、比較例の電池よりも過充電に対する安全性およびサイクル特性が良いことがわかる。

表 1

	正極	負極	有機化合物 :量(wt%)	酸化 電位 (V)	電解液組成 容量比	電流 遮断 時間 (分)	電池 の 最 高 温 度 (°C)	300 サイ クル 放 電 容 量 維 持 率 %
実施 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :2	4.9	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	25	68	85.5
実施 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :5	4.9	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	23	66	85.1
実施 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :1+ シクロヘキシルベンゼン :1	4.9 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	18	64	85.3
実施 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1-ブロモ-4-tert-ブチル ベンゼン:2	4.9	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	26	69	85.2
比較 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	なし	5.4	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	31	熱暴 走	82.8
比較 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	4-フルオロアニソール :2	4.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	22	118	72.6
比較 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	2-クロロチオフエン:2	4.4	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	19	92	73.3
比較 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	ビフェニル:2	4.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	18	83	74.2
実施 例5	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :3	4.9	1M LiPF ₆ EC/PC/VC/DEC =30/5/2/63	24	67	84.7
実施 例6	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :2+ シクロヘキシルベンゼン :1	4.9 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/PC/VC/DEC =30/5/2/63	19	65	84.3
比較 例5	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造 黒鉛	なし	5.4	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	31	熱暴 走	80.4

表 2

	正極	負極	有機化合物 :量(wt%)	酸化 電位 (V)	電解液組成 容量比	電流 遮断 時間 (分)	電池 の 最 高 温 度 (°C)	300 サイ クル 放 電 容 量 維 持 率 %
実施 例7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ペンチルベンゼン :2	4.8	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	22	66	85.3
実施 例8	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :2+ tert-ペンチルベンゼン :2	4.9 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	20	64	85.2
実施 例9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ペンチルベンゼン :2+ シクロヘキシルベンゼ ン :1	4.8 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	17	63	84.7
実施 例10	LiCoO ₂	人造 黒鉛	tert-ブチルベンゼン :2+ tert-ペンチルベンゼン :2+ シクロヘキシルベンゼ ン :1	4.9 + 4.8 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC =30/5/65	17	63	84.9

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は18650サイズの円筒型電池に関するものであるが、本発明は角型、アルミラミネート型、コイン型の電池にも適用される。

[産業上の利用可能性]

本発明のリチウム二次電池は、電池の過充電防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れている。

請 求 の 範 囲

1. リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池の過充電時における急激な発熱を抑制するための方法であって、該非水電解液に予め溶解させておいた有機化合物を過充電時に分解させ、その分解生成物の作用により、正極中のコバルトもしくはニッケルが溶出させて負極上に析出させることを特徴とする方法。

2. 負極上に析出したコバルトもしくはニッケルが、負極のリチウムと電解液との接触を妨げることにより発熱を抑制する請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 負極上に析出したコバルトもしくはニッケルが、電池内部の短絡を引き起こして発熱を抑制する請求の範囲第1項に記載の方法。

4. リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池であって、非水電解液が、リチウム二次電池の過充電時に分解して、その分解生成物の作用により正極中のコバルトもしくはニッケルを溶出させて負極上に析出させることのできる有機化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

5. 前記有機化合物が、リチウムに対して+4.6V～+5.0Vの範囲の酸化電位を持つ有機化合物である請求の範囲第4項に記載のリチウム二次電池。

6. 前記有機化合物がtert-アルキルベンゼン誘導体である請求の範囲第5項に記載のリチウム二次電池。

7. 前記 *tert*-アルキルベンゼン誘導体が、*tert*-ブチルベンゼン、1-ブロモ-4-*tert*-ブチルベンゼン、もしくは *tert*-ペンチルベンゼンである請求の範囲第6項に記載のリチウム二次電池。

8. 前記有機化合物が、*tert*-アルキルベンゼン誘導体とシクロヘキシルベンゼンとの組合せからなる請求の範囲第4項に記載のリチウム二次電池。

9. 前記有機化合物の含有量が、電解液に対して0.1～10重量%の範囲にある請求の範囲第4項に記載のリチウム二次電池。

10. リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池であって、非水電解液が、リチウムに対して+4.6V～+5.0Vの範囲の酸化電位を持つ有機化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

11. 前記有機化合物が *tert*-アルキルベンゼン誘導体である請求の範囲第10項に記載のリチウム二次電池。

12. 前記 *tert*-アルキルベンゼン誘導体が、*tert*-ブチルベンゼン、1-ブロモ-4-*tert*-ブチルベンゼン、もしくは *tert*-ペンチルベンゼンである請求の範囲第11項に記載のリチウム二次電池。

13. 前記有機化合物が、*tert*-アルキルベンゼン誘導体とシクロヘキシルベンゼンとの組合せからなる請求の範囲第10項に記載のリチウム二次電池。

14. 前記有機化合物の含有量が、電解液に対して0.1～10重量%の範囲にある請求の範囲第10項に記載のリチウム二次電池。

15. リチウムとコバルトとの複合金属酸化物もしくはリチウムとニッケルとの複合金属酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池に用いる非水電解液であって、リチウムに対して+4.6V～+5.0Vの範囲の酸化電位を持つ有機化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

16. 前記有機化合物がtert-アルキルベンゼン誘導体である請求の範囲第15項に記載の非水電解液。

17. 前記tert-アルキルベンゼン誘導体が、tert-ブチルベンゼン、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン、もしくはtert-ペンチルベンゼンである請求の範囲第16項に記載の非水電解液。

18. 前記有機化合物が、tert-アルキルベンゼン誘導体とシクロヘキシルベンゼンとの組合せである請求の範囲第15項に記載の非水電解液。

19. 前記有機化合物の含有量が、電解液に対して0.1～10重量%の範囲にある請求の範囲第15項に記載の非水電解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M10/40, H01M6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-275632 A (Hitachi Maxell, Ltd.),	1-19
Y	13 October, 1998 (13.10.98), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0014], [0022] (Family: none)	8, 13, 18
P, X	JP 2001-167791 A (Ube Industries, Ltd.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims 1 to 2; Par. No. [0013]	1-7, 9-12, 14-17, 19
P, Y	& CN 120974 A	8, 13, 18
P, X	JP 2001-110443 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.),	10, 14, 15, 19
P, A	20 April, 2001 (20.04.01), Claim 1; Par. No. [0022] (Family: none)	1-9, 11-13, 16-18
P, A	JP 2001-015155 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), & CA 2313297 A1 & EP 1065744 A2 & CN 1279520 A	1-19
A	JP 2000-215909 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 04 August, 2000 (04.08.00) (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 January, 2002 (08.01.02)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2002 (15.01.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08724

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 759641 A1 (Moli Energy (1990), Limited), 26 February, 1997 (26.02.97), & CA 2156800 A1 & JP 9-106835 A & US 5879834 A	1-19
A	JP 9-50822 A (Sony Corporation), 18 February, 1997 (18.02.97), & CA 2177232 A1 & EP 746050 A1 & US 5709968 A	1-19
A	JP 5-36439 A (Sony Corporation), 12 February, 1993 (12.02.93) (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl. ⁷ H01M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl. ⁷ H01M10/40, H01M6/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926年-1996年 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-275632 A (日立マクセル株式会社) 1998. 10. 13, 請求項1, 【0012】, 【0014】, 【002 2】 (ファミリーなし)	1-19 8, 13, 18
P, X P, Y	JP 2001-167791 A (宇部興産株式会社) 2001. 06. 22, 請求項1-2, 【0013】 & CN 12097 4 A	1-7, 9-12, 14- 17, 19 8, 13, 18
P, X P, A	JP 2001-110443 A (松下電器産業株式会社) 200 1. 04. 20, 請求項1, 【0022】 (ファミリーなし)	10, 14, 15, 19 1-9, 11-13, 16-18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08. 01. 02	国際調査報告の発送日 15.01.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉 電話番号 03-3581-1101 内線 3475	4X 9151

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2001-015155 A (三洋電機株式会社) 2001. 01. 19 & CA 2313297 A1 & EP 1065 744 A2 & CN 1279520 A	1-19
A	JP 2000-215909 A (日本電池株式会社) 2000. 08. 04 (ファミリーなし)	1-19
A	EP 759641 A1 (MOLI ENERGY (1990) L IMITED) 1997. 02. 26 & CA 2156800 A1 & JP 9-106835 A & US 5879834 A	1-19
A	JP 9-50822 A (ソニー株式会社) 1997. 02. 18 & CA 2177232 A1 & EP 746050 A1 & US 5709968 A	1-19
A	JP 5-36439 A (ソニー株式会社) 1993. 02. 12 (ファミリーなし)	1-19

THIS PAGE BLANK (USPTO